

**IN THE UNITED STATES PATENT  
AND TRADEMARK OFFICE**

Serial No. : 10/723,854  
Applicants : Tatsuya TSUKIDA et al.  
Filed : November 26, 2003  
For : METHOD FOR RECORDING AND  
ERASURE OF IMAGES USING A  
REWRITABLE THERMAL LABEL  
OF A NON-CONTACT TYPE  
Art Unit : 3611  
Docket No. : 03711/HG  
Customer No.: 01933  
Confirmation No.: 9680

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

S I R :

Enclosed is a Certified Copy of the priority document;  
priority is claimed under 35 USC 119:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filing Date</u>
JAPAN	2002-365581	December 17, 2002

Frishauf, Holtz, Goodman  
& Chick, P.C.  
767 Third Ave., 25th Floor  
New York, NY 10017-2023  
Tel. Nos. (212) 319-4900  
(212) 319-4551/Ext. 219  
Fax No.: (212) 319-5101  
E-Mail Address: BARTH@FHGC-LAW.COM  
RSB/ddf  
Enc.: Certified Copy of JP 2002-365581

**CERTIFICATE OF MAILING**


I hereby certify this  
correspondence is being  
deposited with the United  
States Postal Service with  
sufficient postage as First  
Class mail in an envelope  
addressed to:  
Commissioner for Patents,  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450  
on the date noted below.

Attorney: Richard S. Barth

Dated: March 2, 2004

In the event that this Paper  
is late filed, and the  
necessary petition for  
extension of time is not filed  
concurrently herewith, please  
consider this as a Petition  
for the requisite extension of  
time, and to the extent not  
tendered by check attached  
hereto, authorization to  
charge the extension fee,  
or any other fee required  
in connection with this  
Paper, to Account No. 06-1378.

Respectfully submitted,

  
Richard S. Barth  
Reg. No. 28,180

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 6 5 5 8 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 6 5 5 8 1 ]

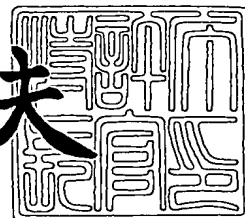
出      願      人                      リンテック株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 4 年    1 月    8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 9 8 2 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 20021153

【提出日】 平成14年12月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G09F 3/10  
B32B 27/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県吉川市保 5 6 4 - 8

【氏名】 月田 達也

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川口市芝 5 2 0 7 - 1 0 1

【氏名】 歌川 哲之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都世田谷区瀬田 2 - 2 3 - 4

【氏名】 川田 智史

【特許出願人】

【識別番号】 000102980

【住所又は居所】 東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号

【氏名又は名称】 リンテック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075351

【弁理士】

【氏名又は名称】 内山 充

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 046983

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717884

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材の一方の面に、基材側から順にロイコ染料と長鎖アルキル系顕色剤からなる感熱発色層、光吸収熱変換層が積層され、基材の他方の面に粘着剤層が施されてなる非接触型リライトサーマルラベルを用いる記録及び消去方法において、該記録に用いるレーザー光に対する該ラベル表面の光吸収率が 5 0 % 以上であり、記録時に該ラベル表面に照射される該レーザー光の波長が 7 0 0 ~ 1 5 0 0 n m であって、照射エネルギー量が  $5.0 \sim 15.0 \text{ mJ/mm}^2$  であり、且つ記録時の該照射エネルギー量と該光吸収率との積が  $3.0 \sim 14.0 \text{ mJ/mm}^2$  であり、消去時に照射されるレーザー光の照射エネルギー量と当該レーザー光の光吸収率との積が、記録時に該ラベル表面に照射される前記レーザー光エネルギー量と該光吸収率との積の 1.1 ~ 3.0 倍であることを特徴とする非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法。

【請求項 2】

消去方法において、記録を消去する際のレーザー光線照射の開始後 4 秒以内に、非接触型リライトサーマルラベル表面を加熱することを特徴とする請求項 1 記載の非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法。

【請求項 3】

ラベル表面の光吸収率が 5 0 ~ 9 0 % であり、光学反射読み取り記号を記録するラベルに用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法。

【請求項 4】

基材の一方の面に、基材側から順にロイコ染料と長鎖アルキル系顕色剤からなる感熱発色層、光吸収熱変換層が積層され、基材の他方の面に粘着剤層が施されてなる非接触型リライトサーマルラベルを用いる記録及び消去方法において、該記録に用いるレーザー光に対する該ラベル表面の光吸収率が 5 0 % 以上であり、記録時に該ラベル表面に照射される該レーザー光の波長が 7 0 0 ~ 1 5 0 0 n m

であって、照射エネルギー量が  $5.0 \sim 15.0 \text{ mJ/mm}^2$  であり、且つ記録時の該照射エネルギー量と該光吸収率との積が  $3.0 \sim 14.0 \text{ mJ/mm}^2$  であり、消去時に照射される光線が紫外線光、又は近赤外線光であり、消去時に照射される光線の照射エネルギー量と当該紫外線又は近赤外線光照射時のラベル表面の光吸収率との積が、記録時に該ラベル表面に照射される前記レーザー光エネルギー量と該光吸収率との積の  $1.1 \sim 3.0$  倍であることを特徴とする非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法。

**【請求項 5】**

非接触型リライトサーマルラベル表面に消去時に照射される光線が、波長  $200 \sim 400 \text{ nm}$  の紫外線光、又は波長  $700 \sim 1500 \text{ nm}$  の近赤外線光であることを特徴とする請求項 4 記載の非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法。

**【請求項 6】**

消去方法において、記録を消去する際の光線照射の開始後 4 秒以内に、非接触型リライトサーマルラベル表面を加熱することを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法。

**【請求項 7】**

ラベル表面の光吸収率が  $50 \sim 90\%$  であり、光学反射読み取り記号を記録するラベルに用いることを特徴とする請求項 4、5 又は 6 記載の非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、非接触型リライトサーマルラベルに関する。さらに詳しくは、本発明は、非接触方式により繰り返し情報のリライトを行うことができる非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**

現在、物品の管理に使用されているラベル、例えば食品を輸送するプラスチック

クコンテナに貼るラベル、電子部品の管理に用いるラベル、段ボールなどに貼る物流管理ラベルなどは、感熱記録材料が主流となっている。この感熱記録材料は、支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性の顕色剤とを主成分とする感熱記録層が設けられており、熱ヘッド、熱ペン等で加熱することにより、染料前駆体と顕色剤とが瞬時に反応し記録画像が得られるものである。このような感熱記録材料は、一般に一度画像を形成すると、その部分を消去して再び画像形成前の状態に戻すことは不可能であるが、近年感熱記録材料が、記録を消去して再度記録できるリライト方式ラベルの普及が広まった。この場合被着体に付けたラベルをそのままリライトするためには、被着体にラベルが貼られたまま一度記録した情報を消去した後に、再度記録するときに通常のプリンターにラベル付き被着体を通すことはできない。これを実現させるためには、非接触で画像情報の消去と書き込みを行う必要がある。

このため、近年、ラベルを繰り返し利用のための画像の形成及び消去が可能な可逆性感熱記録材料、例えば 1) 支持体上に温度に依存して透明度が可逆的に変化する有機低分子物質と樹脂からなる感熱層を設けてなる可逆性感熱記録材料、2) 支持体上に染料前駆体と可逆性顕色剤を含む感熱発色層を設けてなる可逆性感熱記録材料などが開発されている。しかし、従来の非接触型リライトサーマルラベルは、繰り返し使用によって記録を消去する際に画像がわずかに残る。この残存画像の蓄積により、記録部分と非記録部分のコントラストが低下して、文字の視認性やバーコードの読み取り性の面で問題が発生する欠点があった。

#### 【特許文献 1】

特許第 3 2 9 5 7 4 6 号

#### 【0 0 0 3】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、消去後の残存画像を実質的に完全に消去でき、繰り返しリライトが可能な非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法を提供することを目的としている。

#### 【0 0 0 4】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究の結果、非接触型リライトサーマルラベルに鮮明に記録でき、且つ残存画像を実質的に完全に消去できるようにするためには、記録に際しては、特定のエネルギー量及び波長のレーザー光を照射して、且つ、消去に際しては、記録時の照射エネルギー量と関連して決定される特定のエネルギー量の光線を照射する必要があることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するにいたった。

すなわち本発明は、

(1) 基材の一方の面に、基材側から順にロイコ染料と長鎖アルキル系顕色剤からなる感熱発色層、光吸収熱変換層が積層され、基材の他方の面に粘着剤層が施されてなる非接触型リライトサーマルラベルを用いる記録及び消去方法において、該記録に用いるレーザー光に対する該ラベル表面の光吸収率が50%以上であり、記録時に該ラベル表面に照射される該レーザー光の波長が700～1500nmであって、照射エネルギー量が5.0～15.0mJ/mm<sup>2</sup>であり、且つ記録時の該照射エネルギー量と該光吸収率との積が3.0～14.0mJ/mm<sup>2</sup>であり、消去時に照射されるレーザー光の照射エネルギー量と当該レーザー光の光吸収率との積が、記録時に該ラベル表面に照射される前記レーザー光エネルギー量と該光吸収率との積の1.1～3.0倍であることを特徴とする非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法、

(2) 消去方法において、記録を消去する際のレーザー光線照射の開始後4秒以内に、非接触型リライトサーマルラベル表面を加熱することを特徴とする第1項記載の非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法、

(3) ラベル表面の光吸収率が50～90%であり、光学反射読み取り記号を記録するラベルに用いることを特徴とする第1項又は第2項記載の非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法、

(4) 基材の一方の面に、基材側から順にロイコ染料と長鎖アルキル系顕色剤からなる感熱発色層、光吸収熱変換層が積層され、基材の他方の面に粘着剤層が施されてなる非接触型リライトサーマルラベルを用いる記録及び消去方法において、該記録に用いるレーザー光に対する該ラベル表面の光吸収率が50%以上であり、記録時に該ラベル表面に照射される該レーザー光の波長が700～1500



n mであって、照射エネルギー量が $5.0 \sim 15.0 \text{ mJ/mm}^2$ であり、且つ記録時の該照射エネルギー量と該光吸収率との積が $3.0 \sim 14.0 \text{ mJ/mm}^2$ であり、消去時に照射される光線が紫外線光、又は近赤外線光であり、消去時に照射される光線の照射エネルギー量と当該紫外線又は近赤外線光照射時のラベル表面の光吸収率との積が、記録時に該ラベル表面に照射される前記レーザー光エネルギー量と該光吸収率との積の $1.1 \sim 3.0$ 倍であることを特徴とする非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法、

(5) 非接触型リライトサーマルラベル表面に消去時に照射される光線が、波長 $200 \sim 400 \text{ nm}$ の紫外線光、又は波長 $700 \sim 1500 \text{ nm}$ の近赤外線光であることを特徴とする第4項記載の非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法、

(6) 消去方法において、記録を消去する際の光線照射の開始後4秒以内に、非接触型リライトサーマルラベル表面を加熱することを特徴とする第4項又は第5項記載の非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法、及び

(7) ラベル表面の光吸収率が $50 \sim 90\%$ であり、光学反射読み取り記号を記録するラベルに用いることを特徴とする第4項、第5項又は第6項記載の非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法、  
を提供するものである。

#### 【0005】

##### 【発明の実施の形態】

本発明非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法は、記録及び消去のどちらの場合にもレーザー光を照射する第1態様と、記録にはレーザー光を照射し、消去には紫外線光又は近赤外線光を照射する第2態様よりなる。

まず第1態様から本発明の実施の形態を説明する。

本発明に用いる非接触型リライトサーマルラベルは、光学的刺激により光吸収熱変換層に発生する熱によって可逆性感熱発色層を発色または脱色させ、非接触で記録（書き込み・印字）及び消去を繰り返し、リライト（再書き込み）ができるラベルである。

以下に、本発明に用いる非接触型リライトサーマルラベルを図面によってさら

に詳細に説明するが、図面は本発明リライトサーマルラベルの一態様を示すものであって、本発明は、この図面によってなんら限定されるものではない。

図 1 は、本発明に用いる非接触型リライトサーマルラベルの一態様を示す断面図である。

図 1 において非接触型リライトサーマルラベル 1 0 は、基材 1 の一方の側の面に、感熱発色層 2 及び光吸収熱変換層 3 が順次積層されていると共に、基材 1 の反対側の面に設けられた粘着剤層 4 を介して剥離シート 5 を仮着した状態を示している。

#### 【0 0 0 6】

基材 1 は、通常非接触型リライトサーマルラベルの基材に使用できるものであれば、特に制限なく使用することができ、例えば、ポリスチレン、ABS 樹脂、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートなどのプラスチックフィルム、合成紙、不織布、紙などを使用することができる。この基材 1 としては、被着体と共にリサイクルが可能な点から、被着体と同材質系のものを好適に使用することができる。基材 1 の厚さは、通常 1 0 ～ 5 0 0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 2 0 ～ 2 0 0  $\mu\text{m}$  にすることができる。

また、基材 1 としてプラスチックフィルムを用いる場合には、その表面に設けられるコーティング層との密着性を向上させる目的で、所望により酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は基材の種類に応じて適宜選ばれるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面から、好ましく用いられる。

また、レーザー光による情報の記録を行う際の変換熱を効果的に利用するために、断熱効果の高い発泡フィルムを基材 1 として用いることも有効である。さらに、基材としては、プラスチックフィルムが好ましいが、紙基材も繰り返し使用回数が少ないときに使用することができる。

#### 【0 0 0 7】

ロイコ染料と長鎖アルキル系顕色剤からなる感熱発色層 2 は、基材 1 の上に設けることができる。

一般に、リライトサーマルラベルに用いる感熱発色層は、無色ないし淡色の染料前駆体及び可逆性顕色剤からなり、さらに必要に応じて、消色促進剤、バインダー、無機顔料、各種添加剤などを含有したものが使用できる。

ロイコ染料と長鎖アルキル系顕色剤からなる感熱発色層は、本発明の目的を達成できるものであれば、特に制限なく、従来感熱記録材料として用いられている公知のロイコ染料及び長鎖アルキル系顕色剤化合物の中から、適宜選択して使用することができる。

ロイコ染料には、例えばトリアリールメタン化合物単独、または、キサンテン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、スピロ系化合物、チアジン系化合物などから選ばれる化合物を単独又は 2 種類以上を併用することができる。具体的には、3,3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリドなどのトリアリールメタン系化合物、ローダミンBアニリノラクタム、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランなどのキサンテン系化合物、4,4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオーラミンなどのジフェニルメタン系化合物、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピランなどのスピロ系化合物、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルーなどのチアジン系化合物などの中から 1 種を選び用いてもよく、2 種以上を選び組み合わせ用いることができる。

トリアリールメタン系化合物である 3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリドが特に好適に使用することができる。

#### 【0008】

一方、感熱発色層の長鎖アルキル系顕色剤は、長鎖アルキル基を側鎖にもつフ

フェノール誘導体、ヒドラジン化合物、アニリド化合物、尿素化合物などであって、加熱後の冷却速度の違いにより、ロイコ染料に可逆的な色調変化を生じさせるものであれば特に制限なく使用できるが、結晶性、発色濃度、消色性、繰り返しの耐久性などの点から、長鎖アルキル基を有するフェノール誘導体からなる電子受容性化合物を使用することができる。

前記フェノール誘導体は、分子中に酸素、硫黄などの原子やアミド結合を有していてもよい。アルキル基の長さや数は、消色性と発色性のバランスなどを考慮して決定されるが、側鎖の長鎖アルキル基としては、炭素数 8 以上のものが好ましく、特に 10 ～ 24 のものが特に好ましい。

このような長鎖アルキル基を有するフェノール誘導体としては、例えば 4 - (N - メチル - N - オクタデシルスルホニルアミノ) フェノール、N - (4 - ヒドロキシフェニル) - N' - n - オクタデシルチオ尿素、N - (4 - ヒドロキシフェニル) - N' - n - オクタデシル尿素、N - (4 - ヒドロキシフェニル) - N' - n - オクタデシルチオアミド、N - [3 - (4 - ヒドロキシフェニル) プロピオノ] - N' - オクタデカノヒドラジド、4' - ヒドロキシ - 4 - オクタデシルベンズアニリドなどを挙げることができる。

感熱発色層を形成する成分である該可逆性顕色剤としての長鎖アルキル基を有するフェノール誘導体には、4 - (N - メチル - N - オクタデシルスルホニルアミノ) フェノールが特に好適に使用することができる。

#### 【0009】

感熱発色層 2 を形成するには、この用途に適した有機溶剤中に、前記のロイコ染料、長鎖アルキル系顕色剤及び必要に応じて用いられる各種添加成分を溶解又は分散させて塗工液を調製することができる。この有機溶剤としては、例えばアルコール系、エーテル系、エステル系、脂肪族炭化水素系、芳香族炭化水素系などを用いることができるが、特にテトラヒドロフラン (THF) が分散性などに優れ、好適に使用することができる。ロイコ染料と長鎖アルキル系顕色剤の割合については特に制限はないが、ロイコ染料 100 重量部に対し、長鎖アルキル系顕色剤が、50 ～ 700 重量部、好ましくは 100 ～ 500 重量部の範囲で使用することができる。

また、感熱発色層を構成する各成分の保持、均一分散性を維持するなどの目的で、必要に応じて用いられるバインダーとしては、例えばポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコールなどの重合体やそれらの共重合体を使用することができる。これらバインダーは分散性補助の目的でも使用することができる。

さらに、必要に応じて用いられる消色促進剤としては、例えばアンモニウム塩などを、無機顔料としては、例えばタルク、カオリン、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウムなどを添加することができる。その他添加剤としては、例えば公知のレベリング剤や分散剤などを使用することができる。

次に、このようにして調製された塗工液を、基材の上に、従来公知の手段で塗工し、乾燥処理することにより、該感熱発色層を形成することができる。乾燥処理温度については特に制限はないが、該染料前駆体が発色しないように低温で乾燥するのが望ましい。このようにして形成された感熱発色層 2 の厚さを、1～10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは2～7  $\mu\text{m}$ にすることができる。

#### 【0010】

光吸収熱変換層 3 は、近赤外のレーザー光又は紫外線光若しくは近赤外線光を吸収し、発熱するものであって、可視光域の光はあまり吸収しないものが好ましい。可視光を吸収すると視認性やバーコード読み取り性が低下する。このような要求性能を満たす光吸収熱変換層は、公知のリライトサーマルラベル用の光吸収熱変換層形成材料から適宜選択して形成することができる。有機染料及び／又は有機金属系色素、具体的には、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、アントラキノン系色素、アズレン系色素、スクワリリウム系色素、金属錯体系色素、トリフェニルメタン系色素、インドレニン系色素などの光吸収剤の中から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。これらの中で、高い光熱交換性を有することから、金属錯体系色素、インドレニン系色素が特に好適である。

光吸収熱変換層は、光吸収剤、バインダーからなり、必要に応じて用いられる無機顔料、滑り剤、帯電防止剤、その他各種添加剤などから構成することができ

る。

#### 【0 0 1 1】

光吸収熱変換層 3 中のバインダーとしては、前述の感熱発色層 2 におけるバインダーとして例示したものと同一ものを用いることができるが、光吸収熱変換層 3 は、ラベルの最表層となることから、下層の発色を有視化させるための透明性と表面のハードコート性（耐擦過性）が要求される。したがって、バインダーとしては、架橋タイプの樹脂が好ましく、特に紫外線や電子線などの電離放射線硬化型樹脂が好適である。この光吸収熱変換層 3 を形成するには、まず、前記の光吸収剤、バインダー及び必要に応じて用いられる各種添加剤を含む塗工液を調製する。この際、バインダーの種類によっては、必要に応じ適当な有機溶剤を用いてもよい。バインダーと光吸収剤の割合については特に制限はないが、バインダー 1 0 0 重量部に対し、光吸収剤を、0.1 ~ 5 0 重量部、好ましくは 0.5 ~ 1 0 重量部の範囲で使用することができる。前記光吸収剤は、可視光域の光も吸収する場合があるため、光吸収剤の配合量が多いと表面が着色されるおそれがある。表面が着色すると、ラベルの外観のみでなく、情報の視認性、バーコードの読み取り性などを低下させるために、発熱による発色感度とのバランスを考慮し、光吸収剤の配合量を必要最小量に抑えることが好ましい。

次に、このようにして調製された塗工液を、前記感熱発色層 2 上に従来公知の手段により塗工し、乾燥処理後、加熱や電離放射線の照射などにより架橋化することによって、光吸収熱変換層 3 を形成する。このようにして形成された光吸収熱変換層 3 の厚さとしては、通常 0.05 ~ 1 0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.1 ~ 3  $\mu\text{m}$  の範囲である。

#### 【0 0 1 2】

なお、必要に応じてアンカーコート層を、前記基材 1 の一方の面に設けることができる。このアンカーコート層は、次工程の感熱発色層 2 を設ける際に用いられる塗工液中の溶剤から基材 1 を保護するためのものであり、このアンカーコート層を設けることにより、耐溶剤性の乏しい基材も使用が可能となる。基材として、耐溶剤性に劣るものを用いる場合には、アンカーコート層の形成に水溶液型や水分散型塗工液の使用が好ましい。水溶液型としては、でん粉、ポリビニルア

ルコール（PVA）樹脂、セルロース樹脂等を挙げることができる。また、水分散型としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂などを好適に使用することができる。また、これらの樹脂を架橋したものが耐溶剤性の面で好適である。

紫外線や電子線などの電離放射線で架橋硬化する無溶媒型樹脂を有効に使用することができる。この電離放射線硬化型樹脂は、照射線量を変えることにより、架橋度を容易に調整することができる上、架橋密度の高い架橋化樹脂を形成することができる。

該アンカーコート層の塗布厚は  $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲であればよく、基材 1 として耐溶剤性に劣るものを用いる場合には、塗布厚が大きい方がバリア性が高いため、耐溶剤性が向上し次工程の溶剤系塗布液から基材を保護するのに効果的である。 $0.1 \mu\text{m}$  より薄ければ、基材を溶剤から保護することができず、 $30 \mu\text{m}$  より厚くしても効果が少ない。

アンカーコート層を形成する架橋化樹脂の架橋度は、ゲル分率で 30 % 以上であることが好ましく、40 % 以上であることがより好ましい。ゲル分率が 30 % 未満では耐溶剤性が不十分であって、次工程の感熱発色層 2 を形成する際に、塗工液中の溶剤から、基材 1 を十分に保護することができなくなるおそれがある。

### 【0013】

本発明に用いる非接触型リライトサーマルラベルの表面は、記録に用いる近赤外レーザー光に対する光吸収率が 50 % 以上であることが必要である。50 % 未満では該ラベル表面における照射エネルギーが不足し、記録に際しては鮮明な記録ができず、消去に際しては画像を完全には消すことができない。

本発明の方法をバーコード、カルラコード、OCR等の情報を線図の組合せを讀取る光学反射読み取り記号の記録に用いる場合は、近赤外レーザー光に対する該ラベル表面の光吸収率は 50 ~ 90 % である必要がある。該光吸収率が 90 % 以上であると臨界波長領域での該光学反射読み取りの際に線図部分と非記録部分との反射光の差が判別不能となり、バーコード記号等の機能が消失する。

該光吸収率は、本発明方法に用いる光吸収熱変換層中の光吸収剤量を変更することによって調整することができる。

該光吸収率は、本発明に用いる非接触型リライトサーマルラベルの表面に照射した光線の反射率を分光光度計によって測定し、 $(100 - \text{反射率})\%$ をもって該光吸収率を計算することができる。

#### 【0014】

粘着剤層 4 は、基材 1 の前記各層とは反対側の面に設けられる。該粘着剤層 4 を構成する粘着剤は、プラスチックからなる被着体に対して良好な接着性を示し、かつ該被着体とラベルを共にリサイクルする場合、このリサイクルを阻害しない樹脂組成のものが好ましく、特に樹脂成分として、アクリル酸エステル系共重合体を含む粘着剤は、リサイクル性に優れ好適である。その他、ゴム系、ポリエステル系、ポリウレタン系粘着剤なども使用することができる。また、耐熱性に優れるシリコン系粘着剤も使用可能であるが、リサイクル工程において、被着体との相溶性が悪いために、リサイクル樹脂が不均一になりやすく、強度低下や外観不良の原因となることがある。

また、この粘着剤はエマルジョン型、溶剤型、無溶剤型のいずれでもよいが、架橋タイプである方が、被着体を繰り返し使用するために施される洗浄工程での耐水性に優れ、リライトサーマルラベル保持の耐久性も向上するために好ましい。該粘着剤層 4 の厚さは、通常  $5 \sim 60 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $15 \sim 40 \mu\text{m}$  の範囲が好ましい。

該粘着剤層 4 は、粘着剤をナイフコーター、リバースコーター、ダイコーター、グラビアコーター、マイヤバーなどの公知の方法で、基材 1 表面に直接塗布、乾燥して形成してもよいし、あるいは剥離シート 5 の剥離面に粘着剤を前記方法で塗布、乾燥して粘着剤層 4 を設けたのち、これを基材 1 に貼着し、該粘着剤層 4 を転写してもよい。後者の転写方法は、基材に設けられている感熱発色層 2 を発色させることなく、粘着剤の乾燥効率を上げることができるので好ましい。剥離シート上に粘着剤を塗布乾燥させ粘着剤層を形成した後に表面基材と貼り合わせて巻き取り、非接触型リライトサーマルラベル用原反にすることができる。前記剥離シート 5 は、前記粘着剤層 4 上に、必要に応じて設けておくことができる。この剥離シート 5 としては、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム、発泡 PET フィルム、ポリプロピレンフィルムなどのプラスチックフィルムや



、ポリエチレンラミネート紙、グラシン紙、ポリエチレンラミネートグラシン紙、クレーコート紙などに、剥離剤を塗布したものを使用することができる。該剥離剤としては、シリコン系のものが好ましく、その他フッ素系、長鎖アルキル基含有カーバメイト系のものなども使用することができる。剥離剤の塗布厚さは、通常  $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$  の範囲である。また、剥離シート 5 の厚さについては特に制限はないが、通常  $20 \sim 150 \mu\text{m}$  程度である。

#### 【0015】

本発明の方法に用いるリライトサーマルラベルの作製及び加工方法は、各層の形成順序としては、基材 1 の一方の面に、感熱発色層 2 及び光吸収熱変換層 3 の順に設けたのち、該基材の反対側の面に、粘着剤層 4 付き剥離シート 5 を貼着するのが好ましい。なお、必要に応じて基材 1 の一方の面にアンカーコート層を形成した後に、感熱発色層 2、光吸収熱変換層 3 を順に設けてもよい。

前記アンカーコート層、感熱発色層及び光吸収熱変換層は、それぞれの塗工液を、ダイレクトグラビア、グラビアリバース、マイクログラビア、マイヤーバー、エアーナイフ、ブレード、ダイ、ロールナイフ、リバース、カーテンコートなどのコート法や、フレキソ、レタープレス、スクリーンなどの印刷方法で塗工、乾燥し、必要ならばさらに加熱することにより、形成することができる。特に、感熱発色層は、発色しないように低温で乾燥するのが望ましい。また、電離放射線硬化型の場合は、紫外線又は電子線などの電離放射線を照射して硬化させることができる。

非接触型リライトサーマルラベル 10 用原反は、ラベル印刷機などを用いて、所定のラベル寸法にダイカットしてラベル形状にすることができる。

#### 【0016】

本発明方法に用いる記録（印字）方法は、まず、リライトサーマルラベルを被着体に貼付する前に、該リライトサーマルラベルに所望の情報を記録（印字）する。この場合、光吸収熱変換層にサーマルヘッドを接触させて記録する接触方式を採用してもよいし、レーザー光を用いる非接触方式を採用してもよいが、非接触方式が特に好適であり、非接触方式で記録する方法について説明する。

この非接触方式においては、リライトサーマルラベル表面に非接触の状態ではレーザー光が照射され、そのレーザー光をリライトサーマルラベル表面の光吸収熱変換層 3 内の光吸収剤が吸収して、熱に変換することにより、下層の感熱発色層 2 中の染料前駆体と可逆性顕色剤とが反応して、該染料前駆体が有色化することにより、記録が行われる。

本発明方法に用いる記録に際してのレーザー光は、波長が 7 0 0 ~ 1 5 0 0 n m の範囲にある近赤外レーザー光を照射することが必要である。波長が 7 0 0 n m より短いものは視認性及び光学反射読み取り記号の読み取り性が低下するため好ましくない。波長が 1 5 0 0 n m より長いものはパルス単位当たりのエネルギーが高く、熱の影響が大きいため光吸収熱変換層が徐々に破壊され、繰り返し記録、消去を行う耐久性が低下するため好ましくない。実用的には半導体レーザー光 ( 8 3 0 n m ) 又は Y A G レーザー光 ( 1 0 6 4 n m ) を好適に使用することができる。

本発明方法に用いる記録を行う際に照射するレーザー光の単位面積当たりのエネルギー量は、 $5.0 \sim 15.0 \text{ mJ/mm}^2$  好ましくは  $6.0 \sim 14.0 \text{ mJ/mm}^2$  を使用することができる。

#### 【 0 0 1 7 】

また本発明方法に用いる該照射エネルギー量は、本発明方法のリライトサーマルラベルの記録に用いる近赤外レーザー光に対する該ラベル表面の光吸収率と関連して決定する必要がある。記録時の該照射エネルギー量と該光吸収率との積が  $3.0 \sim 14.0 \text{ mJ/mm}^2$  好ましくは、 $3.5 \sim 12.0 \text{ mJ/mm}^2$  になるように選定する必要がある。該照射エネルギー量と光吸収率との積が  $3.0 \text{ mJ/mm}^2$  より小さければ記録用エネルギー量として弱すぎ、十分な発色濃度を得ることができない。また、 $14.0 \text{ mJ/mm}^2$  を超える高いエネルギー量であると、発色に必要なエネルギー量を超えて、過剰なエネルギー量となり、一度融合して発色した状態のロイコ染料と長鎖アルキル系顕色剤が結晶化温度付近において徐冷される状況になり、別々に結晶化することによる発色濃度の低下または表面層の破壊が発生する。

リライトサーマルラベル表面とレーザー光源の距離は、照射出力によって異な

るが、30 cm以下が好ましい。距離は短い方が、レーザー光の出力面や走査面で好ましい。また、レーザー光のビーム径は、リライトサーマルラベル表面で1～300  $\mu$ m程度に集光させることが、画像形成面で好ましい。走査速度は速いほど記録時間が短くて有利であるが、特に3 m/秒以上が望ましい。レーザーの出力としては、50 mW以上であればよいが、記録速度を上げるためには300～10,000 mWが実用上好ましい。

このようにして記録用レーザー光を照射した後に、冷却風などによって急冷することにより、良好な画像を得ることができる。この冷却作業は、レーザー光の走査と冷却風によって急冷することを交互に行ってもよいし、同時に行うことができる。

#### 【0018】

本発明方法第1態様に用いる消去方法は、リライトサーマルラベルの情報を、新しい情報へ書き直すために行う。この場合、まず、記録されたラベル表面に700～1500 nmの近赤外レーザー光を照射する。該リライトサーマルラベル表面層の光吸収熱変換層3が光を吸収して発熱することにより、消去に必要な熱エネルギー量を付与することができる。記録を消去する際に照射されるレーザー光のエネルギー量は、記録時に非接触型リライトサーマルラベル10表面に照射されるレーザー光エネルギー量の1.1～3.0倍に相当する単位面積当たりのエネルギー量の範囲で選定する必要がある。好ましくは、1.12～2.5倍の範囲にすることができる。1.1倍より小さければ消去用エネルギー量として弱すぎ実質的に全部の残存画像を消去することができず、わずかに残存画像が残り、繰り返し使用していくにつれて、視認性の低下、バーコード読み取り性低下に繋がる結果となる。また、3.0倍を超える高いエネルギー量であると、消去に必要なエネルギー量を超えて過剰なエネルギー量となり、ラベル表面の光吸収熱変換層3がレーザー光によって破壊され、光学特性が変化して視認性低下及び繰り返し記録性の低下を招く結果になる。所定のエネルギー量によるレーザー光の照射に加えて、熱ロールなどを接触させる方法、熱風を吹付ける方法などによって冷却速度をさらに遅くすることにより画像残存率をさらに低減することができる。熱ロールまたは熱風の温度は100～140℃が好ましく、消去のための光線照

射開始時から開始後 4 秒以内に、加熱を開始することにより画像残存率をさらに低減することができる。

加熱ロールは、該ラベル表面を、記録を消去する際のレーザー光照射開始時から開始後 4 秒以内に 1 0 0 ～ 1 4 0 ℃に加熱することができ、該ラベル表面を損傷しないものであれば、特に制限することなく公知の加熱ロールを使用することができる。例えばゴムロール、ステンレスロールなどを使用することができる。特に耐熱性に優れるシリコンゴムロールを好適に使用することができる。

ゴム硬度は 4 0 度以上が好ましい。4 0 度以下の柔らかいロールになると、光吸収熱変換層への付着力が強くなり、光吸収熱変換層がゴムロールにとられるなどの問題が発生する。

#### 【 0 0 1 9 】

本発明方法第 1 態様に用いる書き換え方法は、画像消去後、再び画像記録を行う場合、最初の記録と同様に記録を行う。特にこの場合、被着体に貼られたままのリライトサーマルラベルであっても、非接触の状態でレーザー光を照射することにより、書き換えを実現することができる。

次に本発明第 2 態様の実施の形態を説明する。

本発明第 2 態様の実施の形態は、消去方法が異なる以外は本発明第 1 態様の実施の形態と同じである。本発明第 2 態様においては、消去時にリライトサーマルラベル表面に照射される光線が紫外線光、又は近赤外線光であり、消去時に照射される該光線は、波長 2 0 0 ～ 4 0 0 n m の紫外線光、又は波長 7 0 0 ～ 1 5 0 0 n m の近赤外線光を使用することができる。消去時に照射される光線のエネルギー量と該光線吸収率との積が、記録時に該ラベル表面に照射されるレーザー光エネルギー量と該吸収率との積の 1 . 1 ～ 3 . 0 倍のものを使用することができる。

#### 【 0 0 2 0 】

##### 【実施例】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例によりなんら限定されるものではない。

##### A) 感熱発色層薬液の作製

染料前駆体として、トリアリールメタン系化合物である 3 - ( 4 - ジエチルアミノ - 2 - エトキシフェニル ) - 3 - ( 1 - エチル - 2 - メチルインドール - 3 - イル ) - 4 - アザフタリド 1 0 重量部、可逆性顕色剤として 4 - ( N - メチル - N - オクタデシルスルホニルアミノ ) フェノール 3 0 重量部、分散剤のポリビニルアセタール 1 . 5 重量部及び希釈溶剤テトラヒドロフラン 2 5 0 0 重量部を、粉碎機及びディスパーにより粉碎、分散させて、感熱発色層形成用塗工液 ( A 液 ) を作製した。

#### B) 光吸収熱変換層薬液の作製

近赤外光吸収熱変換剤 ( ニッケル錯体系色素 ) [ ( 株 ) トスコ製、商品名「 S D A - 5 1 3 1 」 ] を、各実施例、各比較例に応じて 0 . 3 、 0 . 8 、 1 、 3 又は 5 重量部、紫外線硬化型バインダー ( ウレタンアクリレート ) [ 大日精化工業 ( 株 ) 製、商品名「 P U - 5 ( N S ) 」 ] 1 0 0 重量部及び無機顔料 ( シリカ ) [ 日本アエロジル工業 ( 株 ) 製、商品名「アエロジル R - 9 7 2 」 ] 3 重量部を、ディスパーにより分散させて、光吸収熱変換層形成用塗工液 ( B 液 ) を調製した。

#### 【 0 0 2 1 】

#### C) 剥離シート付粘着剤層の作製

厚さ 1 0 0  $\mu$  m のポリエチレンテレフタレートフィルム [ 東レ ( 株 ) 製、商品名「ルミラー T - 6 0 」 ] 上に、触媒を添加したシリコーン樹脂 [ 東レ・ダウコーニング ( 株 ) 製、商品名「 S R X - 2 1 1 」 ] を、乾燥後の厚みが 0 . 7  $\mu$  m になるように塗布した剥離シートを作製した。この剥離シートのシリコーン樹脂層上に、アクリル系粘着剤 [ 東洋インキ製造 ( 株 ) 製、商品名「オリバイン B P S - 1 1 0 9 」 ] 1 0 0 重量部に架橋剤 [ 日本ポリウレタン工業 ( 株 ) 製、商品名「コロネート L 」 ] を 3 重量部添加した粘着剤塗液を乾燥後の厚みが 3 0  $\mu$  m になるようにロールナイフコーター方式で塗布した。この粘着剤塗布フィルムを温度 1 0 0  $^{\circ}$  C のオーブンで 2 分間乾燥し剥離シート付粘着剤層を作製した。

#### D) 記録 ( 印字 ) 方法

レーザー光を照射するレーザーマーカースとして、YAGレーザー ( 波長 1 0 6 4 n m ) [ S U N X ( 株 ) 製、 L P - F 1 0 ] を用いて記録を行った。照射距離 1 8 0 m m 、スキャンスピード 3 0 0 0 m m / 秒、線幅 0 . 1 m m 、デューティー

(パルス周期の調整により実際に出力されている割合) 7 0 %、スポット径 1 0 0  $\mu$  m になるように調節して、レーザー出力を変化させて記録に際してのエネルギー量を調整した。これらの値を単位面積当たりのエネルギー量 ( $\text{m J} / \text{mm}^2$ ) へ換算して、この照射エネルギー量と該記録に用いる近赤外レーザー光に対する該ラベル表面の光吸収率との積を記録エネルギー量とした。

#### E) 消去方法

レーザー光を照射するレーザーマーカーとして、YAGレーザー (波長 1 0 6 4 nm) を使用している [SUNX (株) 製、LP-F 1 0] を用いて消去を行った。照射距離 1 0 0 mm、スキャンスピード 3 0 0 0 mm/秒、線幅 0.1 mm、デューティー 5 0 %、スポット径 1 0 0  $\mu$  m になるように調節して、レーザー出力を変化させて消去に際してのエネルギー量を調整した。これらの値を単位面積当たりのエネルギー量 ( $\text{m J} / \text{mm}^2$ ) へ換算した。また、消去に際して紫外線 (UV) 光を用いる場合においても、単位面積当たりのエネルギー量 ( $\text{m J} / \text{mm}^2$ ) へ換算した。これらの照射エネルギー量と該消去に用いる近赤外レーザー光や紫外線光に対する該ラベル表面の光吸収率との積を消去エネルギー量とした。

### 【 0 0 2 2 】

#### F) ラベル表面での光吸収率測定方法

照射光線反射率測定計 [島津製作所 (株) 製、「MPC-3 1 0 0」] を使用して、リライトラベル表面に照射した近赤外レーザー光や紫外線光に対する該ラベル表面での反射率を測定し、(1 0 0 - 反射率) % を、該ラベル表面での光吸収率とした。

#### G) 結果の判定方法

識別を正確にできるようにバーコードを印字し、記録及び消去の結果を目視及びバーコードリーダーで次の 4 段階方式によって判定した。

#### 記録 (印字) 結果

4 : 非常に鮮明な線図になっており、目視、バーコードリーダーとも、線図を正確に判別できる。

3 : 目視、バーコードリーダーとも、殆ど線図を判別できる。

2：目視判別が困難であり、バーコードリーダーがしばしば誤作動する。

1：目視及びバーコードリーダーで線図の判別が全くできない。

#### 消去結果

4：線図の残像は全くなく、目視、バーコードリーダーとも、線図の残像を識別できない。

3：目視、バーコードリーダーとも、線図の残像を殆ど識別できない。

2：線図の残像が目視判別でき、バーコードリーダーがしばしば誤作動する。

1：目視及びバーコードリーダーで線図の残像を明瞭に識別できる。

【0 0 2 3】

#### 実施例 1

基材として厚さ  $100\ \mu\text{m}$  の発泡ポリエチレンテレフタレートフィルム〔東洋紡績(株)製、商品名「クリスパー K 2 4 2 4」〕上に、A) 感熱発色層薬液の作製で得た A 液を、グラビア方式にて乾燥厚さが  $4\ \mu\text{m}$  になるように塗布し、 $60\ ^\circ\text{C}$  のオーブンで 5 分間乾燥させ、感熱発色層を形成した。次いで、この感熱発色層上に、B) 光吸収熱変換層薬液の作製で近赤外光吸収変換剤を 1 重量部として得た B 液を、乾燥後の厚さが  $1.2\ \mu\text{m}$  になるようにフレキソ方式にて塗布し、紫外線を照射して光吸収熱変換層を作製し、リライトサーマルラベル用基材とした。

C) の作製で得た剥離シート付粘着剤層を、ラミネーターで、前記リライトサーマルラベル用基材の裏面と貼り合わせ、巻き取りを行い、リライトサーマルラベルのロール原反を得た。次に、スリッターで  $100\text{mm}$  幅のロールにスリットを行い、 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$  のリライトサーマルラベルを作製し、記録用サンプルとした。

このリライトサーマルラベルの表面における波長  $1064\text{nm}$  の近赤外レーザー光の光吸収率は、F) ラベル表面での光吸収率測定方法により測定し、 $52\%$  であった。

記録実験は、D) 記録(印字)方法によって行った。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は出力を調整して、 $10\text{mJ}/\text{mm}^2$  で行った。近赤外レーザー光の光吸収率は  $52\%$  であるので、記録エネルギー量は、 $5.2\text{mJ}/$

mm<sup>2</sup>である。

消去実験は、E) 消去方法によって行った。消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量は出力を調整して、1 5 m J / mm<sup>2</sup>で行った。消去エネルギー量は、7 . 8 m J / mm<sup>2</sup>であり、記録時照射レーザー光エネルギー量に対する消去時照射レーザー光エネルギー量倍率は、1 . 5 倍である。消去時のレーザー光照射 1 秒後に 1 0 0 ℃の熱風を 2 秒間ラベル面に吹き付けた。

G) 判定方法による結果を実施例 2、3、4、5、6、7、8、9、1 0、1 1 とともに第 1 表に示す。

【 0 0 2 4 】



【表 1】

第 1 表-1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
記録	照射エネルギー量(a)	10	10	15	5	10
	光吸収率%(b)	52	52	52	71	71
	記録エネルギー量(a×b)	5.2	5.2	7.8	3.55	7.1
	記録結果	4	4	4	3	4
消去	照射エネルギー量(c)	15	15	20	10	15
	光吸収率%(d)	52	52	52	71	71
	消去エネルギー量(c×d)	7.8	7.8	10.4	7.1	10.65
	$\frac{c \times d}{a \times b}$	1.5	1.5	1.33	2.0	1.5
熱風吹き付け	消去結果	—	3	—	3	—
	消去光照射開始後 吹きつけ時間(秒)	1	—	3	1	3
	消去結果	4	—	4	4	4

表中 エネルギー量単位: mJ/mm<sup>2</sup>

【0 0 2 5】

【表 2】

第1表-2		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
記録	照射エネルギー量(a)	15	5	10	5	15
	光吸収率%(b)	71	80	80	80	80
	記録エネルギー量(a×b)	10.65	4.0	8.0	4.0	12.0
	記録結果	4	3	4	3	4
消去	照射エネルギー量(c)	20	10	15	UV10	UV15
	光吸収率%(d)	71	80	80	UV90	UV90
	消去エネルギー量(c×d)	14.2	8.0	12.0	9.0	13.5
	$\frac{c \times d}{a \times b}$	1.33	2.0	1.5	2.25	1.13
熱風吹き付け	消去結果	-	-	-	4	4
	消去光照射開始後 吹きつけ時間(秒)	3	1	1	-	-
	消去結果	4	4	4	-	-

表中 エネルギー量単位：mJ/mm<sup>2</sup>

【0 0 2 6】

実施例 2

消去時の100℃熱風吹き付けを行わなかった以外は実施例1と同様に行った。

実施例 3

記録及び消去のエネルギー量と100℃熱風吹き付け条件を変更した以外は実

施例 1 と同様に行った。

記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $15 \text{ mJ/mm}^2$ とした。

近赤外光の光吸収率は 52% であるので、記録エネルギー量は、 $7.8 \text{ mJ/mm}^2$ である。消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $20 \text{ mJ/mm}^2$ とした。消去エネルギー量は、 $10.4 \text{ mJ/mm}^2$ であり、記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量倍率は、1.33 倍である。消去時のレーザー光照射 3 秒後に  $100^\circ\text{C}$  の熱風を 2 秒間ラベル面に吹き付けた。

#### 実施例 4

B) の近赤外光吸収熱変換剤を 3 重量部として光吸収熱変換層を作製したと記録及び消去のエネルギー量を変更した以外は実施例 1 と同様に行った。

このリライトサーマルラベルの表面における波長  $1064 \text{ nm}$  の近赤外レーザー光の光吸収率は 71% であった。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $5 \text{ mJ/mm}^2$ とした。近赤外レーザー光の光吸収率は 71% であるので、記録エネルギー量は、 $3.55 \text{ mJ/mm}^2$ となる。消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $10 \text{ mJ/mm}^2$ とした。消去エネルギー量は、 $7.1 \text{ mJ/mm}^2$ であり、記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量倍率は、2.0 倍である。消去時のレーザー光照射 1 秒後に  $100^\circ\text{C}$  の熱風を 2 秒間ラベル面に吹き付けた。

#### 実施例 5

消去時の  $100^\circ\text{C}$  熱風吹き付けを行わなかった以外は実施例 4 と同様に行った。

#### 実施例 6

記録及び消去のエネルギー量を変更したこと及び  $100^\circ\text{C}$  熱風吹き付け条件を変更した以外は実施例 4 と同様に行った。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $10 \text{ mJ/mm}^2$ とした。近赤外レーザー光の光吸収率は 71% であるので、記録エネルギー量は、 $7.1 \text{ mJ/mm}^2$ となる。消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $15 \text{ mJ/mm}^2$ とした。消去エネルギー量

は、 $10.65 \text{ mJ/mm}^2$ であり、記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量倍率は、1.5倍である。消去時のレーザー光照射3秒後に $100^\circ\text{C}$ の熱風を2秒間ラベル面に吹き付けた。

#### 【0027】

##### 実施例7

記録及び消去のエネルギー量を変更したこと及び $100^\circ\text{C}$ 熱風吹き付け条件を変更した以外は実施例4と同様に行った。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $15 \text{ mJ/mm}^2$ とした。近赤外レーザー光の光吸収率は71%であるので、記録エネルギー量は、 $10.65 \text{ mJ/mm}^2$ となる。消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $20 \text{ mJ/mm}^2$ とした。消去エネルギー量は、 $14.2 \text{ mJ/mm}^2$ であり、記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量倍率は、1.33倍である。消去時のレーザー光照射3秒後に $100^\circ\text{C}$ の熱風を2秒間ラベル面に吹き付けた。

##### 実施例8

B)の近赤外光吸収熱変換剤を5重量部として光吸収熱変換層を作製したこと、記録及び消去のエネルギー量を変更したこと以外は実施例1と同様に行った。このリライトサーマルラベルの表面における波長 $1064 \text{ nm}$ の近赤外レーザー光の光吸収率は80%であった。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $5 \text{ mJ/mm}^2$ とした。近赤外レーザー光の光吸収率は80%であるので、記録エネルギー量は、 $4.0 \text{ mJ/mm}^2$ となる。消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $10 \text{ mJ/mm}^2$ とした。消去エネルギー量は、 $8.0 \text{ mJ/mm}^2$ であり、記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量倍率は、2.0倍である。消去時のレーザー光照射1秒後に $100^\circ\text{C}$ の熱風を2秒間ラベル面に吹き付けた。

#### 【0028】

##### 実施例9

記録及び消去のエネルギー量を変更したこと以外は実施例8と同様に行った。

記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $10 \text{ mJ/mm}^2$ とした。近赤外レーザー光の光吸収率は80%であるので、記録エネルギー量は、 $8.0 \text{ mJ/mm}^2$ となる。消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $15 \text{ mJ/mm}^2$ とした。消去エネルギー量は、 $12.0 \text{ mJ/mm}^2$ であり、記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量倍率は、1.5倍である。消去時のレーザー光照射1秒後に $100^\circ\text{C}$ の熱風を2秒間ラベル面に吹き付けた。

#### 実施例 1 0

B) の近赤外光吸収熱変換剤を5重量部として光吸収熱変換層を作製したこと、記録及び消去のエネルギー量を変更したこと、消去に際しての光線照射に紫外線（波長 $250 \text{ nm}$ を主とする紫外線）を使用したこと及び $100^\circ\text{C}$ の熱風吹き付けを行わなかったこと以外は実施例1と同様に行った。このリライトサーマルラベルの表面における波長 $1064 \text{ nm}$ の近赤外レーザー光の光吸収率は80%であった。このリライトサーマルラベルの表面における前記紫外線光の光吸収率は90%であった。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $5 \text{ mJ/mm}^2$ であり、近赤外レーザー光の光吸収率は80%であるので、記録エネルギー量は、 $4.0 \text{ mJ/mm}^2$ となる。消去する際に照射する紫外線光フュージョンHバルブを使用した紫外線光のエネルギー量は、 $10 \text{ mJ/mm}^2$ とした。該紫外線光の光吸収率は90%であるので、消去エネルギー量は、 $9.0 \text{ mJ/mm}^2$ となる。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射する紫外線光のエネルギー量倍率は、2.25倍である。

【0029】

#### 実施例 1 1

記録及び消去のエネルギー量を変更したこと以外は実施例10と同様に行った。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $15 \text{ mJ/mm}^2$ であり、近赤外光の光吸収率は80%であるので、記録エネルギー量は、 $12.0 \text{ mJ/mm}^2$ となる。消去する際に照射する紫外線光フュージョンHバルブを使用した紫外線光のエネルギー量は、 $15 \text{ mJ/mm}^2$ であるので、消去エネルギー量は、 $13.5 \text{ mJ/mm}^2$ となる。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー

量に対する消去する際に照射する紫外線光のエネルギー量倍率は、1.13倍である。

#### 比較例 1

B) の近赤外光吸収熱変換を 0.8 重量部としたこと、記録及び消去のエネルギー量を変更したこと及び 100℃熱風吹き付け条件を変更した以外は実施例 1 と同様に行った。このリライトサーマルラベルの表面における波長 1064 nm のレーザー光の光吸収率は 45%であった。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $5 \text{ mJ/mm}^2$ とした。近赤外レーザー光の光吸収率は 45%であるので、記録エネルギー量は、 $2.25 \text{ mJ/mm}^2$ となる。消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $5 \text{ mJ/mm}^2$ とした。消去エネルギー量は、 $2.25 \text{ mJ/mm}^2$ であり、記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量倍率は、1.0倍となる。消去時のレーザー光照射 5 秒後に 100℃の熱風を 2 秒間ラベル面に吹き付けた。

G) 判定方法による結果を比較例 2、3、4、5、6、7、8とともに第 2 表に示す。

【0030】

【表 3】

第2表

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
記録	照射エネルギー量(e)	5	5	15	2	2	20	5
	光吸収率%(f)	45	45	33	52	71	80	80
	記録エネルギー量(e×f)	2.25	2.25	4.95	1.04	1.42	16.0	4.0
	記録結果	2	2	1	2	2	1	2
消去	照射エネルギー量(g)	5	5	10	5	30	30	UV3
	光吸収率%(h)	45	45	33	52	71	80	UV90
	消去エネルギー量(g×h)	2.25	2.25	3.30	2.60	21.3	24	2.70
	$\frac{g \times h}{e \times f}$	1.0	1.0	0.67	2.5	15.0	1.5	0.68
熱風吹き付け	消去結果	—	1	—	—	—	—	2
	消去光照射開始後 吹きつけ時間(秒)	5	—	5	5	3	3	—
	消去結果	2	—	2	2	1	1	—

表中 エネルギー量単位: mJ/mm<sup>2</sup>

【0031】

## 比較例 2

消去時の 1 0 0 ℃熱風吹き付けを行わなかった以外は比較例 1 と同様に行った。

## 比較例 3

B) の近赤外光吸収熱変換を 0.3 重量部としたこと、記録及び消去のエネルギー量を変更したこと及び 1 0 0 ℃熱風吹き付け条件を変更した以外は実施例 1 と同じ条件で行った。このリライトサーマルラベルの表面における波長 1 0 6 4 nm のレーザー光の光吸収率は 3 3 % であった。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $15 \text{ mJ/mm}^2$  とした。近赤外レーザー光の光吸収率は 3 3 % であるので、記録エネルギー量は、 $4.95 \text{ mJ/mm}^2$  となる。消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $10 \text{ mJ/mm}^2$  とした。消去エネルギー量は、 $3.30 \text{ mJ/mm}^2$  であり、記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量倍率は、0.67 倍となる。消去時のレーザー光照射 5 秒後に 1 0 0 ℃の熱風を 2 秒間ラベル面に吹き付けた。

## 比較例 4

記録及び消去のエネルギー量を変更したこと及び 1 0 0 ℃熱風吹き付け条件を変更した以外は実施例 1 と同じ条件で行った。このリライトサーマルラベルの表面における波長 1 0 6 4 nm のレーザー光の光吸収率は 5 2 % であった。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $2 \text{ mJ/mm}^2$  とした。近赤外レーザー光の光吸収率は 5 2 % であるので、記録エネルギー量は、 $1.04 \text{ mJ/mm}^2$  となる。消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $5 \text{ mJ/mm}^2$  とした。消去エネルギー量は、 $2.60 \text{ mJ/mm}^2$  であり、記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量倍率は、2.5 倍となる。消去時のレーザー光照射 5 秒後に 1 0 0 ℃の熱風を 2 秒間ラベル面に吹き付けた。

【0 0 3 2】

## 比較例 5

記録及び消去のエネルギー量を変更したこと及び 1 0 0 ℃熱風吹き付け条件を



変更した以外は実施例 1 と同じ条件で行った。このリライトサーマルラベルの表面における波長 1 0 6 4 n m のレーザー光の光吸収率は 5 2 % であった。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $5 \text{ m J} / \text{mm}^2$  とした。近赤外レーザー光の光吸収率は 5 2 % であるので、記録エネルギー量は、 $2.60 \text{ m J} / \text{mm}^2$  となる。消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $5 \text{ m J} / \text{mm}^2$  とした。消去エネルギー量は、 $2.60 \text{ m J} / \text{mm}^2$  であり、記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量倍率は、1.0 倍となる。消去時のレーザー光照射 5 秒後に 1 0 0 °C の熱風を 2 秒間ラベル面に吹き付けた。

#### 比較例 6

B) の近赤外光吸収熱変換を 3 重量部としたこと、記録及び消去のエネルギー量を変更したこと及び 1 0 0 °C 熱風吹き付け条件を変更した以外は実施例 1 と同じ条件で行った。このリライトサーマルラベルの表面における波長 1 0 6 4 n m のレーザー光の光吸収率は 7 1 % であった。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $2 \text{ m J} / \text{mm}^2$  とした。近赤外光の光吸収率は 7 1 % であるので、記録エネルギー量は、 $1.42 \text{ m J} / \text{mm}^2$  となる。消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $30 \text{ m J} / \text{mm}^2$  とした。消去エネルギー量は、 $21.3 \text{ m J} / \text{mm}^2$  であり、記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量倍率は、15.0 倍となる。3 秒後に 1 0 0 °C の熱風を 2 秒間ラベル面に吹き付けた。消去時のレーザー光過剰照射によって、ラベルの表面は破壊された。

#### 比較例 7

B) の近赤外光吸収熱変換を 5 重量部としたこと、記録及び消去のエネルギー量を変更したこと及び 1 0 0 °C 熱風吹き付け条件を変更した以外は実施例 1 と同じ条件で行った。このリライトサーマルラベルの表面における波長 1 0 6 4 n m のレーザー光の光吸収率は 8 0 % であった。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $20 \text{ m J} / \text{mm}^2$  とした。近赤外レーザー光の光吸収率は 8 0 % であるので、記録エネルギー量は、 $16.0 \text{ m J} / \text{mm}^2$  となる。消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $30 \text{ m J} / \text{mm}^2$  とした。消去エネルギ

一量は、 $24 \text{ mJ/mm}^2$ であり、記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量倍率は、1.5倍となる。3秒後に $100^\circ\text{C}$ の熱風を2秒間ラベル面に吹き付けた。記録及び消去時のレーザー光過剰照射によって、ラベルの表面は破壊された。

#### 比較例 8

B) の近赤外光吸収熱変換を5重量部としたこと、記録及び消去のエネルギー量を変更したこと、消去に際しての光線照射に紫外線（波長 $250 \text{ nm}$ を主とする紫外線）を使用したこと及び $100^\circ\text{C}$ 熱風吹き付けを行わなかった以外は実施例10と同じ条件で行った。このリライトサーマルラベルの表面における波長 $1064 \text{ nm}$ のレーザー光の光吸収率は80%であった。記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量は、 $5 \text{ mJ/mm}^2$ とした。近赤外光の光吸収率は80%であるので、記録エネルギー量は、 $4.0 \text{ mJ/mm}^2$ となる。消去する際に照射する紫外線光のエネルギー量は、 $3 \text{ mJ/mm}^2$ とした。ラベル表面での紫外線光の光吸収率は90%であるので、消去エネルギー量は、 $2.70 \text{ mJ/mm}^2$ であり、記録する際に照射するレーザー光のエネルギー量に対する消去する際に照射するレーザー光のエネルギー量倍率は、0.68倍となる。

#### 【0033】

##### 【発明の効果】

本発明の非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法を用いれば、記録残存画像を実質的に完全に消去でき、使用した被着体からリライトサーマルラベルを剥がすことなく繰り返しリライトが可能になるため、ラベル剥離に要する手間と時間を省くことができ、使用最終時にも被着体と共にリサイクル可能であり、省資源化に寄与することができる。

本発明の非接触型リライトサーマルラベルは、例えば食品を輸送するプラスチックコンテナに貼るラベル、電子部品の管理に用いるラベル、段ボールなどに貼る物流管理ラベルなどとして好適に用いられる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

図1は、本発明に用いる非接触型リライトサーマルラベルの一態様を示す断面

図である。

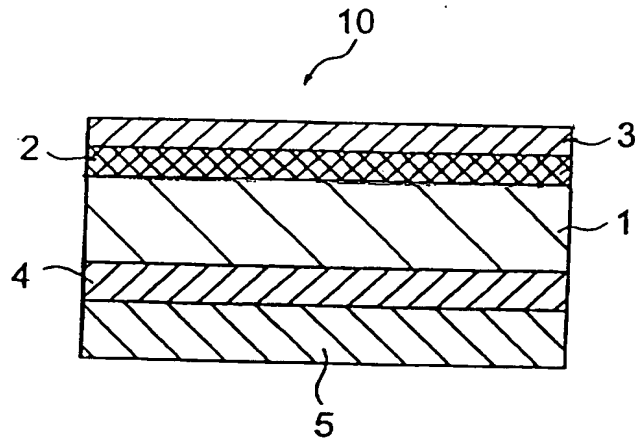
【符号の説明】

- 1 基材
  - 2 感熱発色層
  - 3 光吸収熱変換層
  - 4 粘着剤層
  - 5 剥離シート
- 1 0 非接触型リライトサーマルラベル

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

消去後の残存画像を実質的に完全に消去でき、繰り返しリライトが可能な非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法を提供する。

【解決手段】

非接触型リライトサーマルラベルを用いる記録及び消去方法において、該記録に用いるレーザー光に対する該ラベル表面の光吸収率が50%以上であり、記録時に該ラベル表面に照射される該レーザー光の波長が700～1500nmであって、照射エネルギー量が5.0～15.0mJ/mm<sup>2</sup>であり、且つ記録時の該照射エネルギー量と該光吸収率との積が3.0～14.0mJ/mm<sup>2</sup>であり、消去時に照射されるレーザー光の照射エネルギー量と当該レーザー光の光吸収率との積が、記録時に該ラベル表面に照射される前記レーザー光エネルギー量と該光吸収率との積の1.1～3.0倍である非接触型リライトサーマルラベルの記録及び消去方法。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 6 5 5 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 0 2 9 8 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都板橋区本町 2 3 番 2 3 号

氏 名

リンテック株式会社